

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.
Translations

U. S. Serial No.: 09/856545

Requester's Name: Ganapathy Krishnan

Phone No.: 305-4837

Fax No.: _____

Office Location: CMI, 8008

Art Unit/Org.: 1623

Group Director: Mr. Bruce Kisliuk

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 2/10/03

Date Needed By: 2/25/03

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2003-1804

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 1543116
Language German
Country Code DE
Publication Date July 31, 1969
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference): Expedite
☐ Delivery to Exmr. Office/Mailbox Date: 2-24-03 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?
No (Yes/No)

Will you accept an English abstract?
No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?
No (Yes/No)

Check here if Machine ☒
Translation is not acceptable:
(It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg. 5 day turnaround after receipt)

STIC USE ONLY DS

Copy/Search

Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 2-11-03
PTO estimated words: 1700
Number of pages: 10
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: FR
Assigned: _____ Priority: 5
Returned: _____ Sent: 2-11-03
Returned: 2-18-03



Deutsche Kl.: 39 b1, 11/20
39 b1, 15/02

PTO 2003-1804
S.T.I.C. Translations Branch

Offenlegungsschrift 1543 116

Aktenzeichen: P 15 43 116.0 (K 56264)

Anmeldetag: 29. Mai 1965

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Kalle AG, 6202 Wiesbaden-Biebrich

Vertreter:

Als Erfinder benannt: Janocha, Dr. Siegfried, 6200 Wiesbaden-Schierstein;
Macholdt, Dr. Hans, 6202 Wiesbaden-Biebrich

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 7. 1968

ORIGINAL INSPECTED

K 1566

FP-Dr. W-eg

25.5.1965

Dr. Expl.

Beschreibung
zur Anmeldung der
KALLE AKTIENGESellschaft
Wiesbaden-Biebrich
für ein Patent
betreffend

Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser
wasserlöslicher Celluloseäther

Die technologischen Eigenschaften der Celluloseäther hängen stark von der Viskosität ihrer Lösungen ab. Während früher hauptsächlich mittelviskose Celluloseäther, d.h. solche mit mittlerem Molekulargewicht verarbeitet wurden, haben in letzter Zeit auch hoch- und niedrigviskose Celluloseäther zunehmend Bedeutung erlangt.

Niedrigviskose Celluloseäther, die im Vergleich zu mittel- und hochviskosen Celluloseäthern auch ein niedrigeres Molekulargewicht haben, sind grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen herstellbar. Entweder geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und veräthert diese,

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

FP-Dr.W-eg 25.5.1965 2

2

oder man baut einen fertigen Celluloseäther ab bis zu dem gewünschten Molekulargewicht. Beide Methoden werden angewandt, haben jedoch ihre Schwierigkeiten.

Bei der Herstellung von Alkalicellulose niederen Molekulargewichts sind zum Abbau der Cellulose sehr lange Reaktionszeiten bzw. energische Reaktionsbedingungen erforderlich. Dabei wird die Cellulose besonders intensiv der Einwirkung des Alkalis ausgesetzt, wodurch auch unerwünschte Verfärbungen hervorgerufen werden.

Wesentlicher noch ist der Nachteil, dass nach der Reaktion die Alkalicellulose einen erheblichen Kurzkettenanteil enthält, der bei den folgenden Reinigungsprozessen der daraus hergestellten Celluloseäther mit Wasser bzw. wässrigen Lösungsmittelgemischen stark quillt bzw. völlig ausgewaschen wird. Die zusätzliche Verwendung von Oxydationsmitteln oder zusätzlichen Katalysatoren während des Abbaues haben diese Schwierigkeiten nicht beseitigen können.

Der als zweite mögliche Methode erwähnte Abbau höhermolekularer Celluloseäther zu niedermolekularen niedrigviskosen Celluloseäthern kann durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z.B. Hypochlorit oder Wasserstoffsuperoxyd erfolgen. Werden Celluloseäther, die in heissem Wasser koagulieren, mit Wasserstoffsuperoxyd abgebaut, so verfährt

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.W-eg 25.5.1965

5

3

man nach bekannten Verfahren in der Weise, dass man den Celluloseäther dem Oxydationsmittel in einer heissen wässrigen Suspension aussetzt, wobei das Oxydationsmittel in der Flüssigkeit, hauptsächlich Wasser, gelöst ist. Man wendet überschüssiges Oxydationsmittel an und reguliert den Abbau des hochmolekularen Celluloseäthers durch die Einwirkungszeit und die Temperatur des Mediums. Bei der Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels durch Auswaschen des niedrigviskosen Celluloseäthers treten allerdings wieder Materialverluste durch das Herauslösen der kurzkettigen Anteile ein. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass die gewünschte Viskosität lediglich durch Unterbrechung eines fortschreitenden Prozesses erreicht werden kann. Dadurch ist die Steuerung eines gezielten Abbaues schwierig.

Das vorgenannte Verfahren ist zum Abbau heisswasserlöslicher Celluloseäther, wie z.B. der ionischen Carboxymethylcellulose oder der nicht ionischen Hydroxyäthylcellulose, nicht geeignet. Zur Umsetzung dieser Äther sind aber Verfahren bekannt, bei denen dem Wasser zusätzlich Alkohole zur Unlöslichmachung der Celluloseäther zugesetzt werden.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach dem niedrigviskose wasserlösliche Celluloseäther in einem Arbeitsgang und ohne Zusatz weiterer Stoffe durch oxydativen Abbau höherviskoser

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.W-eg

25.5.1965 4

4

Celluloseäther mit Wasserstoffsuperoxyd hergestellt werden können. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen höherviskosen Celluloseäther intensiv mit einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, dass der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1 - 10 Gew.-% beträgt und dass der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet, und dass man das Gemisch dann bei Temperaturen von 100° - 250° C bis zum völligen oder fast völligen Verbrauch des Wasserstoffsuperoxydes trocknet.

Trocknung und Ab_bau sowie Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds können nach dem erfindungsgemässen Verfahren in einem Schritt durchgeführt werden. Das Molekulargewicht und damit die Viskosität nimmt anfangs sehr schnell ab und nähert sich langsam dem Endwert, während der Verlust der Feuchtigkeit und des Wasserstoffsuperoxyds der Viskosität nahezu parallel laufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch die vorgegebene Trocknungstemperatur bestimmt. Bei festgelegten Trocknungsbedingungen hängt der Abbaueffekt von der in den Äther eingearbeiteten Menge Wasserstoffsuperoxyd ab. Nach Beendigung der Reaktion ist der Äther ohne weiteren Reinigungsprozess verwendbar.

909831/1388

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr. W-eg

25.5.1965

5

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich ausgeführt werden. Besonders die kontinuierliche Arbeitsweise lässt sich bequem in den üblichen Produktionsablauf der Herstellung von Celluloseäthern einfügen. Bevorzugt wird in diesem Falle das höhermolekulare Ausgangsmaterial nur bis zu einem Wassergehalt von 20 - 55% abgeschleudert und dann gleich die wässrige Wasserstoffsuperoxydlösung untergemischt. Es wird dabei eine besonders gute Verteilung des Wasserstoffsuperoxyds erzielt.

Als Ausgangsmaterialien können ionische und nicht ionische Celluloseäther dienen, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und die sich von der Methylcellulose herleitenden Mischäther, wie z.B. die Methylhydroxyäthylcellulose oder die Methylhydroxypropylcellulose.

Wie erwähnt, ist es nicht unbedingt erforderlich, den Abbau bis zum vollständigen Wasserstoffsuperoxydverbrauch zu führen. Man braucht die Reaktion nur so weit zu treiben, dass noch ca. 5 % des ursprünglich zugegebenen Wasserstoffsuperoxyds in dem verkaufsfertigen Produkt enthalten sind. Das restliche Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich im Verlauf weniger Tage, ohne dass dabei die Viskosität des Äthers beeinflusst wird.

909831/1368

BAD ORIGINAL

Besonders beim Abbau der Methylcellulose, in gewissem Umfang aber auch beim Abbau der anderen Celluloseäther, entstehen in Nebenreaktionen saure Produkte. Diese mindern den Wert des Endproduktes. Es wurde gefunden, dass es vorteilhaft ist, diese sauren Produkte gleich beim Entstehen zu neutralisieren, indem man das Reaktionsgemisch etwas alkalisch stellt; zweckmässigerweise so, dass das Reaktionsprodukt gerade neutral ist. Der einfachste Weg, das Reaktionsgemisch zu alkalisieren ist, die Wasserstoffsuperoxydlösung mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd zu versetzen. Alkalische Lösung und Wasserstoffsuperoxydlösung können aber auch getrennt angewandt werden. Der pH-Wert der alkalischen Lösung, die auf den höhermolekularen Celluloseäther gebracht wird, soll zwischen 9 und 11 liegen. Wird Natriumcarbonat verwandt, so liegt die anzuwendende Menge erfahrungsgemäss zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Celluloseäther. Grundsätzlich ist es auch möglich, das benötigte Alkali mit dem Celluloseäther einzubringen, indem man bei der Herstellung des Äthers das Alkali nicht völlig auswäscht.

K 1566

7

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr. W-eg

25.5.1965 7

Das Mischen der Celluloseäther mit der wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösung erfolgt entweder portionsweise in Mischen, Knetern oder kontinuierlich in Drehrohren oder ähnlichen Vorrichtungen. Bevorzugt ist es, das krümelig-feuchte Reaktionsgemisch von Celluloseäther und wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung vor dem Trocknen in Granulatstruktur zu bringen, da diese Struktur bei der Trocknung erhalten bleibt und ein besonders rieselfähiges Produkt ergibt.

Die Trocknung des granulierten Gemisches kann in handelsüblichen Trocknungsanlagen erfolgen. Bevorzugt sind Trommel-trockner mit einer Lufteintritt-Temperatur von etwa 200

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen niedermolekularen und niedrigviskosen Celluloseäther zeigen keine Verfärbung und sind daher hochwertige Handelsprodukte.

Weiterhin sei das erfindungsgemässe Verfahren an Hand der folgenden Beispiele erläutert:

909831/1368

BAD ORIGINAL

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

K 1566

FP-Dr. W-eg

25.5.1965 8

8

Beispiel 1:

Jeweils 5 kg Carboxymethylcellulose (CMC) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 27 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 Gew.-% wässrigen Lösungen bei 20° C mit dem Kugelfallviskosimeter, wurden mit 1230 ml wässriger Wasserstoffsperoxydlösung besprüht und dann 30 Min. geknetet. Die jeweils angewandte Wasserstoffsperoxydmenge ist ebenfalls aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die wasserfreie Carboxymethylcellulose. Die so hergestellte feuchte Masse wurde zu einem Granulat gemahlen und bei 110° C in einem Taumeltrockner getrocknet, bis gerade kein Wasserstoffsperoxyd mehr nachgewiesen werden konnte. Die Viskosität der jeweils erhaltenen Produkte zeigt die rechte äussere Spalte der Tabelle an. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen ziemlich genau 90 Minuten.

Tabelle

| Lfd.Nr. | Ausgangsviskosität (cP) | H ₂ O ₂ Zugabe Gew.-% | Endvisk. (cP) |
|---------|----------------------------|---|------------------|
| 1 | 440 | 0,3 | 76 |
| 2 | 440 | 0,6 | 41 |
| 3 | 440 | 1,2 | 8 |
| 4 | 3350 | 1,2 | 112 |
| 5 | 3350 | 2,4 | 54 |
| 6 | 3350 | 10,0 | 10 |

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Mott

FP-Dr. W-eg

25.5.1965

9

9

Beispiel 2:

20 kg Methylhydroxyäthylcellulose (MHEC) mit einem Methoxylgehalt von 27 % und einem Hydroxyäthylgehalt von 3 % und einem Wassergehalt von 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, und einer Viskosität von 750 cP, wurden mit 7 Ltr. wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung in einem kontinuierlich arbeitenden Knetter vereinigt, so dass der Wasserstoffsuperoxydgehalt, bezogen auf die trockene Methylhydroxyäthylcellulose, 1 Gew.-% betrug. Das Produkt wurde feucht zu einem rieselfähigen Granulat gemahlen und kontinuierlich in einem Trommeltrockner getrocknet. Die Verweilzeit darin betrug 30 Minuten und die Eintrittstemperatur der Heissluft 200° C. Die Viskosität der abgebauten Methylhydroxyäthylcellulose betrug 25 cP.

Wurden 7 Ltr. einer nur 0,65 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung angewandt, die Umsetzung aber sonst in gleicher Weise durchgeführt, so zeigte die abgebaute Methylhydroxyäthylcellulose eine Viskosität von 80 cP.

Beispiel 3:

Es wurde Methylcellulose (MC) abgebaut. Die Viskosität der Methylcellulose betrug 10500 cP, der Wassergehalt 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge. Die angewandte Menge Wasserstoffsuperoxyd zeigt die folgende Tabelle, ebenso die Viskosität der abgebauten Methylcellulose.

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

FP-Dr. W-eg

Tag

25.5.1965

Blatt

~~10~~

10

Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen von Beispiel 2.

Tabelle

| Lfd.Nr. | H ₂ O ₂ | Zugabe (Gew.%) | Endviskosität (c.P.) |
|---------|-------------------------------|----------------|----------------------|
| 1 | | 0,7 | 2240 |
| 2 | | 1,0 | 120 |
| 3 | | 2,0 | 40 |

Beispiel 4:

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in den Beispielen 2 und 3 wurde Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), deren Viskosität 750 cP betrug, und die eine Feuchtigkeit von 45 Gew.-% hatte, mit wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung abgebaut. Die angewandte Menge Wasserstoffsuperoxyd betrug 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz. Das Endprodukt wies eine Viskosität von 18 cP auf.

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

FP-Dr. W-eg 25.5.1965 II

17

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther durch oxydativen Abbau höherviskoser Äther mit Wasserstoffsuperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass man den höherviskosen Celluloseäther intensiv mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, dass der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1 - 10 Gew.-% beträgt, der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet und man das Gemisch dann bei Temperatur von 100 - 250° C bis zum völligen oder fast völligen Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds trocknet.
2. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein höhermolekularer Celluloseäther mit einem Wassergehalt von 20 - 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch durch Mischen

909831/1368

BAD ORIGINAL

K 1566

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.W-eg

25.5.1965

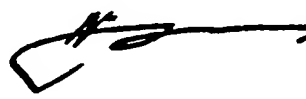
12

12

des höhermolekularen Celluloseäthers mit einer wässerigen Lösung, die einen pH Wert von 9 bis 11 hat und gegebenenfalls das erforderliche Wasserstoff-superoxyd gelöst enthält, alkalisch stellt.

4. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch aus höhermolekularem Celluloseäther, Wasser, Wasserstoff-superoxyd und gegebenenfalls Alkali oder Alkalicarbonat vor dem Trocknen in Granulatstruktur bringt.
5. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen, Granulieren und Trocknen kontinuierlich nacheinander erfolgt.

KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

 R. Lanning

kz

909831/1368

ORIGINAL INSPECTED

PTO 03-1804

CY=DE DATE=19690731 KIND=OLS
PN=1 543 116

PROCESS FOR PRODUCING LOW-VISCOSITY WATER-SOLUBLE CELLULOSE ETHER
[Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher
Celluloseäther]

S. Janocha, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. February 2003

Translated by: FLS, Inc.

| | |
|------------------------------|---|
| PUBLICATION COUNTRY | (10): DE |
| DOCUMENT NUMBER | (11): 1543116 |
| DOCUMENT KIND | (12): OLS (13): Offenlegungsschrift |
| PUBLICATION DATE | (43): 19690731 |
| PUBLICATION DATE | (45): |
| APPLICATION NUMBER | (21): P 1543116.0 |
| APPLICATION DATE | (22): 19650529 |
| ADDITION TO | (61): |
| INTERNATIONAL CLASSIFICATION | (51): |
| DOMESTIC CLASSIFICATION | (52): 39 b1.11/20 |
| PRIORITY COUNTRY | (33): |
| PRIORITY NUMBER | (31): |
| PRIORITY DATE | (32): |
| INVENTOR | (72): Janocha, S.; Macholdt, H. |
| APPLICANT | (71): Kalle AG |
| TITLE | (54): PROCESS FOR PRODUCING LOW- VISCOSITY WATER-SOLUBLE CELLULOSE ETHER |
| FOREIGN TITLE | [54A]: Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther |

The technological properties of cellulose ethers are highly dependent on the viscosity of their solutions. While previously medium-viscosity cellulose ethers, i.e., those with medium molecular weights, were generally produced, high- and low-viscosity cellulose ethers have come to be of increasing importance of late.

Basically, low-viscosity cellulose ethers, which also have a low molecular weight compared to medium- and high-viscosity cellulose ethers, are produced in two different ways. Either a low-molecular alkali cellulose is used as the starting material and it is etherified or a finished cellulose ether is broken down to the desired molecular weight. Both methods are used, although each has its disadvantages.

/2

The preparation of low-molecular weight alkali cellulose requires very long reaction times or energetic reaction conditions for breaking down the cellulose. In the process, the cellulose is subjected to particularly intense effects of the alkali, causing undesired discoloration, as well.

A more significant disadvantage is that, following the reaction, the alkali cellulose contains a significant short-chained content, which must be completely washed out or it will swell considerably during subsequent purification of the cellulose ether that is produced from it. The additional use of oxidizing agents or

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

additional catalysts during the decomposition process has failed to eliminate these difficulties.

The decomposition of higher molecular-weight cellulose ether to low-molecular low-viscosity cellulose ethers, or the second possible method mentioned above, can be carried out with the effects of oxidizing agents such as hypochlorite or hydrogen peroxide. Cellulose ethers that coagulate in hot water are broken down with hydrogen peroxide, in a conventional manner by subjecting the cellulose ether /3 to the oxidizer in a hot aqueous suspension, where the oxidizer is dissolved in the liquid, primarily water. An excess of oxidizing agent is used and decomposition of the high-molecular cellulose ether is regulated by the exposure time and the temperature of the medium. When the excess oxidizing agent is removed by washing out the low-viscosity cellulose ether, however, there are material losses due to dissolving out of the short-chained portions. An additional disadvantage of these processes is that the desired viscosity can be achieved only by interrupting an ongoing process. This makes controlling a targeted decomposition difficult.

The above-mentioned process is unsuitable for breaking down hot-water-soluble cellulose ethers, such as ionic carboxymethyl cellulose or nonionic hydroxyethyl cellulose. However, processes for conversion of these ethers are known in which alcohols are added to the water to make the cellulose ether insoluble.

A process has now been discovered in which low-viscosity water-soluble cellulose ethers can be produced in a single process and without the addition of other materials by the oxidative decomposition of higher-viscosity cellulose ethers with hydrogen peroxide. This process is characterized in that a higher-viscosity cellulose ether is intensely mixed with an aqueous solution of hydrogen peroxide, the mixing ratio being selected such that the hydrogen peroxide content with respect to the dry substance is 0.1 to 10 wt-%, that the water content of the mixture does not exceed 75 wt-%, with reference to the total amount, and that the mixture is then dried at temperatures of 100° to 250°C, until the hydrogen peroxide is completely or almost completely used up. /4

Drying, decomposition, and consumption of the hydrogen peroxide can be accomplished in accordance with the process of this invention in one step. The molecular weight and, thus, the viscosity initially decrease quite rapidly, slowly approaching their final values, while the loss of moisture and hydrogen peroxide run practically parallel to the viscosity. Thus, the reaction rate is determined by the predetermined drying temperature. For given drying conditions, the decomposition effect is dependent on the amount of hydrogen peroxide in the ether. After completion of the reaction, the ether can be used without further purification.

The process in accordance with this invention can be run either /5 discontinuous or continuous. The continuous mode, in particular, can be easily incorporated into the usual production process for the manufacture of cellulose ethers. In this case, the higher-molecular starting material is preferable, but centrifuged to a water content of 20-55% and then intermixed directly with the aqueous hydrogen peroxide solution. This produces a particularly good distribution of the hydrogen peroxide. Ionic and nonionic cellulose ethers can serve as the starting materials, e.g., carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, and mixed ethers derived from methyl cellulose, such as methylhydroxyethyl cellulose or methylhydroxypropyl cellulose.

As mentioned above, it is not necessarily required that the hydrogen peroxide be fully consumed. It is necessary to run the reaction only until just 5% of the original hydrogen peroxide that was added remains in the product that is ready for sale. The remaining hydrogen peroxide breaks down in a few days, without influencing the viscosity of the ether.

Acidic products are produced, in particular, during decomposition /6 of methyl cellulose, but also to a certain extent during decomposition of other cellulose ethers. These reduce the value of the end product. It has been found advantageous to neutralize these acidic products immediately when they are formed by making the reaction mixture somewhat alkaline, preferably in such a way that the reaction product becomes neutral. The simplest way to alkalize the

reaction mixture is to add sodium carbonate or sodium hydroxide to the hydrogen peroxide. However, the alkaline solution and hydrogen peroxide solution can be used separately. The pH of the alkaline solution used on higher-molecular cellulose ethers should be between 9 and 11. If sodium carbonate is used then, based on experience, the quantity to use is between 0.1 and 0.3 wt-% with reference to the dry cellulose ether. In principle, it is also possible to introduce the alkali to the cellulose ether by not completely washing out the alkali during manufacture of the ether.

The cellulose ether is mixed with the aqueous hydrogen peroxide /7 solution either in portions in mixers or kneaders or continuously in rotating cylinders or similar devices. Preferably, the crumbly moist reaction mixture of cellulose ether and aqueous hydrogen peroxide is given a granular structure before drying, since this structure is retained during drying and produces a particularly flowable product.

The granular mixture can be dried in commercially available drying facilities. Rotary dryers with an inlet-air temperature of approximately 20[0°C? illegible] are preferred.

The low-molecular and low-viscosity cellulose ethers produced by the process of this invention show no discoloration and, thus, are valuable commercial products.

The process in accordance with this invention will be explained below with the help of the following examples:

Example 1

/8

5-kg samples of carboxymethyl cellulose (CMC) with a moisture content of ca. 27 wt-% with reference to the total weight and with the viscosity indicated in the table below, measured at 20°C with a falling-ball viscometer, were sprayed with 1,230 ml aqueous hydrogen peroxide solution and then kneaded for 30 min. The quantity of hydrogen peroxide used is also indicated in the table. The quantities indicated are with reference to the water-free carboxymethyl cellulose. The moist material produced in this way was ground into a granulate and dried in a tumbler dryer at 110°C, until no more hydrogen peroxide could be detected. The viscosity of the products is shown in the outer right-hand column. The reaction time was 90 minutes in all cases.

Table

| No. | Initial viscosity (cP) | H ₂ O ₂ added, wt-% | Final viscosity (cP) |
|-----|------------------------|---|----------------------|
| 1 | 440 | 0.3 | 76 |
| 2 | 440 | 0.6 | 41 |
| 3 | 440 | 1.2 | 8 |
| 4 | 3,350 | 2.2 | 112 |
| 5 | 3,350 | 2.4 | 54 |
| 6 | 3,350 | 10.0 | 10 |

Example 2:

/9

20-kg samples of methylhydroxyethyl cellulose (MHEC) with a methoxyl content of 27%, a hydroxyethyl content of 3%, and a water content of 55 wt-%, with reference to the total quantity, and having

a viscosity of 750 cP were combined with 7 liters aqueous hydrogen peroxide solution in a continuously operating kneader, so that the hydrogen peroxide content, with reference to the dry methylhydroxyethyl cellulose, was 1 wt-%. The product was ground moist to a flowable granulate and dried continuously in a rotary dryer. The residence time in the dryer was 30 minutes and the inlet temperature of the hot air 200°C. The viscosity of the broken down methylhydroxyethyl cellulose was 25 cP.

When 7 liters of aqueous hydrogen peroxide solution that was only 0.65 wt-% was used, the remainder of the process being the same, the broken down methylhydroxyethyl cellulose had a viscosity of 80 cP.

Example 3:

Methyl cellulose (MC) was broken down. The viscosity of the methyl cellulose was 10,500 cP and the water content 50 wt-%, with reference to the total quantity. The amount of hydrogen peroxide used is indicated in the following table, as is the viscosity of the broken down methyl cellulose.

The reaction conditions were the same as in Example 2.

/10

Table

| No. | H ₂ O ₂ added (wt-%) | Final viscosity (cP) |
|-----|--|----------------------|
| 1 | 0.7 | 2,240 |
| 2 | 1.0 | 120 |
| 3 | 2.0 | 40 |

Example 4:

Using the same reaction conditions as in Examples 2 and 3, methylhydroxypropyl cellulose (MHPC), with a viscosity of 750 cP and a moisture content of 45 wt-%, was broken down with aqueous hydrogen peroxide solution. The amount of hydrogen peroxide used was 1.3 wt-%, with reference to the dry material. The end product had a viscosity of 18 cP.

Claims

/11

1. A process for producing low-viscosity water-soluble cellulose ethers by oxidative breakdown of higher-viscosity ethers using hydrogen peroxide, characterized in that the higher-viscosity cellulose ether is intensely mixed with an aqueous solution of hydrogen peroxide, the mixing ratio being selected such that the hydrogen peroxide content, with reference to the dry substance, is 0.1 to 10 wt-%, the water content of the mixture does not exceed 75 wt-%, with reference to the total quantity, and the mixture is then dried at a temperature of 100-250°C until the hydrogen peroxide is completely or almost completely used up.

2. A process for producing low-viscosity water-soluble cellulose ethers as recited in Claim 1, characterized in that a higher-molecular cellulose ether with a water content of 20-55 wt-%, with reference to the total quantity, is used.

3. A process for producing low-viscosity water-soluble cellulose ethers as recited in Claims 1 and 2, characterized in that the reaction mixture is alkalized by mixing the higher-molecular cellulose with an aqueous solution having a pH of 9 to 11 and optionally contains the required hydrogen peroxide dissolved in it. /12

4. A process for producing low-viscosity water-soluble cellulose ethers as recited in Claims 1 through 3, characterized in that the mixture of higher-molecular cellulose ether, water, hydrogen peroxide, and optionally alkali or alkali carbonate is given a granulate structure before drying.

5. A process for producing low-viscosity water-soluble cellulose ethers as recited in Claims 1 through 4, characterized in that the mixing, granulation, and drying occur continuously, one after the other.